

①⑨ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

①⑫ Patentschrift  
①⑪ DE 3918694 C1

②① Aktenzeichen: P 39 18 694.6-45  
②② Anmeldetag: 8. 6. 89  
④③ Offenlegungstag: —  
④⑤ Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: 25. 10. 90

⑤① Int. Cl. 5:  
**C04B 14/36**  
C 09 C 3/06  
E 04 C 1/00  
E 04 D 1/00  
E 04 F 13/02  
// (C04B 28/00,  
14:36) C09C 1/24,  
1/34, 1/36

DE 3918694 C1

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

③⑩ Innere Priorität: ③② ③③ ③①  
10.05.89 DE 39 15 182.4

⑦③ Patentinhaber:  
Bayer AG, 5090 Leverkusen, DE

⑦② Erfinder:  
Rademachers, Jakob, Dipl.-Chem. Dr.; Teichmann,  
Günther, Dipl.-Chem. Dr., 4150 Krefeld, DE

⑤⑥ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit  
in Betracht gezogene Druckschriften:

DE-PS 36 19 363  
DE-OS 29 40 156

⑤④ Verfahren zum Einfärben von Baustoffen

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Einfärben von Baustoffen mit anorganischen Pigmenten in Form von Mikrogranulaten.

DE 3918694 C1

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Einfärben von Baustoffen mit anorganischen Pigmenten in Form von Mikrogranulaten.

Zement- und kalkgebundene Baustoffe wie Putze, Kalksandsteine, Faserzementteile oder Betonwerksteine, insbesondere Dach- und Pflastersteine sowie Gehwegplatten, werden in der Regel, wenn sie farbig gestaltet werden sollen, mit anorganischen Pigmenten eingefärbt. So ist es allgemein in der Baustoffindustrie üblich, Eisenoxide oder Eisenoxidhydroxide als Rot-, Schwarz-, Braun- oder Gelbpigmente, Manganoxide als Braunschwarzpigmente, Chromoxide als Grünpigmente und Titandioxide als Weißpigmente einzusetzen. Als weitere Beispiele können Ruße als Schwarzpigmente, Nickel- oder Chromrutil als Gelbpigmente und kobalthaltige Spinelle als Blau- und Grünpigmente, kupferhaltige Spinelle als Schwarzpigmente sowie die Mischkristalle aus Bariumsulfat und Bariummanganat als Blaupigmente genannt werden.

Zur Einfärbung von Betonwaren werden normalerweise die Pigmente im pulverförmigen Zustand eingesetzt. Sie haben in gemahlener Form den Vorteil der guten Dispergierbarkeit. Die vollständig homogene Verteilung solcher Pigmentpulver erfolgt in Betonmischungen in einer kurzen Zeit – bis zu wenigen Minuten. Der Nachteil dieser feinen Pulver besteht darin, daß sie kein gutes Fließverhalten aufweisen und sich beim Lagern häufig zusammenballen und verklumpen. Die genaue Dosierung wird hierdurch erschwert. Ein weiterer Nachteil einiger Pulver besteht darin, daß sie zum Stauben neigen.

Es ist bekannt, daß diese Nachteile bei der Pigmentierung von Betonteilen vermieden werden können, indem man anstelle trockener Pigmentpulver wässrige Pigmentsuspensionen einsetzt. Die Verwendung derartiger 30 bis 70 Gew.-% Pigment enthaltenen Pasten oder Slurries hat sich nur zögernd durchsetzen können. Denn durch den zusätzlichen Wassergehalt können je nach Entfernung von Herstell- und Einsatzort erheblich höhere Transportkosten auftreten. Auch kann die mitgelieferte große Wassermenge nicht in jeder Betonzubereitung verarbeitet werden.

Die Baustoffindustrie ist deshalb größtenteils bei dem Einsatz trockener Pigmentpulver geblieben. Der Verwendung von Pigmenten in Form von Mikrogranulaten, wie es aus der Kunststoff- und Lackindustrie bekannt ist, stand bisher die Meinung entgegen, derartige Granulate mit Durchmessern von 25 bis 600 µm seien in Betonzubereitungen weniger gut dispergierbar. Schwer dispergierbare Pigmentagglomerate erfordern wesentlich längere Mischzeiten. Bei den normalen, in der Baustoffindustrie üblichen kurzen Mischzeiten treten infolge schlechter Pigmentverteilung an der Betonoberfläche Stippen, Streifen oder Farbnester auf. Die im Pigment enthaltene Farbstärke kann sich nicht entfalten, so daß bei gleicher Farbtintensität des Betonwerkstückes größere Pigmentmengen aufgewendet werden müssen.

In der DE-C 36 19 363 werden für die Einfärbung von Betonwaren Pigmentgranulate beschrieben, die im wesentlichen aus Pigment und einem oder mehreren Dispergierungsmitteln im Beton fördernden Bindemittel(n) bestehen. Als Bindemittel, die in Beton als Dispergierungsmittel arbeiten, werden genannt: Alkylbenzolsulfonat, Alkyl-naphthalinsulfonat, Ligninsulfonat, sulfatierte Polyglykolether, Melaminformaldehydkondensate, Naphthalin-formaldehydkondensate, Glukon-

säure, Salze von niedrigmolekularen teilveresterten Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymerisaten und Copolymeren aus Vinylacetat und Krotensäure. Der Anteil im Pigment soll bevorzugt 2 bis 6 Gew.-% betragen.

Die genannten Dispergierungsmittel wirken in Betonmischungen als Verflüssiger. Sie beeinflussen das Wasser-Zement-Verhältnis und wirken sich auf die Betonkonsistenz aus.

Im anorganischen Pigment selbst stellen die zugesetzten Bindemittel als organische Substanzen Fremdkörper dar.

Gemäß der DE-A 29 40 156 weist das anorganische Ausgangspigment einen Harzgehalt von mindestens 20% auf. Eine Zerteilung entsprechender Granulate im Beton wird durch die Harzanteile hydrophob eingestellter Agglomerate sehr erschwert.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht nun darin, zum Einfärben von Baustoffen gut fließende, nicht staubende anorganische Pigmentmikrogranulate zur Verfügung zu stellen, die die beschriebenen Nachteile des Standes der Technik nicht aufweisen.

Diese Aufgabe wurde gelöst durch ein Verfahren zur Einfärbung von Baustoffen mit anorganischen Pigmenten in Form von Mikrogranulaten, wobei die Pigmentgranulate aus einer wäßrigen Suspension aus einem oder mehreren Pigmenten sowie Verbindungen des Bors, Aluminiums, Siliciums, Titans, Zinks und/oder Zinns hergestellt werden.

Es hat sich nämlich überraschenderweise gezeigt, daß diese rein anorganischen Zusätze enthaltenden Pigmentmikrogranulate vergleichbare Dispergiereigenschaften in Betonzubereitungen aufweisen wie Pigmentgranulate mit in Betonzubereitungen wirkenden Verflüssigern, ohne organische Substanzen aufzuweisen.

Mit Pigmentmikrogranulaten oder Perlgranulaten werden solche Granulate bezeichnet, die über Sprühtrocknen aus Pigmentsuspensionen erhältlich sind. Sie können im Sprühtrockner über langsam laufende Zentrifugalzerstäuber oder über Druckdüsen (Einstoffdüsen) oder über Zweistoffdüsen mit niedrigen Luft-Flüssigkeitsverhältnissen hergestellt werden.

Während die Zweistoffdüse Partikel mit Durchmessern bis zu 200 µm liefert, können mit der Zerstäuberscheibe gröbere Partikel bis maximal 300 µm hergestellt werden. Bei Verwendung von Druckdüsen werden die größten Einzelpartikel bis 600 µm mit relativ enger Korngrößenverteilung erhalten. Über Sprühtrockner mit integriertem Fließbett kann man Sekundäragglomerate erzielen, die über die genannten Durchmesser hinausgehen.

Die erfindungsgemäß zugesetzten Verbindungen können bevorzugt in Form von Oxiden und/oder Hydroxiden vorliegen. Sie können aber auch aus Boraten, Aluminaten, Silikaten, Titanaten, Zinkaten und/oder Stannaten bestehen, die entweder in dieser Form oder auch als diese Verbindungen bildende Substanzen den Pigmenten zugesetzt werden. So ist es beispielsweise möglich, beim Herstellungsprozeß zersetzliche, Oxide bildende Verbindungen einzusetzen, wie es bei Titan- oder Kieselsäureestern der Fall ist.

In einer besonderen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens sind die zugesetzten Verbindungen Kieselsol oder Wasserglas. Hierbei handelt es sich um Substanzen, die ohnehin als Bestandteile des Betons auftauchen.

Die Menge der erfindungsgemäß zugesetzten Verbindungen kann, auf Pigment bezogen, 0,05 bis

5,0 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 1 Gew.-%, als Oxid gerechnet, betragen. Kleinere Mengen zeigen keine Wirksamkeit, größere Mengen können zu Dispergierschwierigkeiten führen. Die Verbindungen können in Form ihrer Lösungen, als Kolloide oder auch als Suspensionen im gesamten Herstellungsprozeß der Granulate, auch bereits bei der eigentlichen Pigmentbildung zugesetzt werden.

Es hat sich gezeigt, daß die erfindungsgemäßen Granulate eine vom Pigment abhängige Partikelgröße nicht überschreiten sollten. Diese ist in erster Linie abhängig vom Schüttgewicht des Granulates, das wiederum ein Maß für die Porosität der Partikel darstellt. Die Porosität wiederum ist abhängig vom Feststoffgehalt der pumpfähigen Ausgangssuspension vor dem Trocknen, die in Abhängigkeit von Teilchengröße und Teilchenform des Pigments stark schwanken kann. Als Maß für das Schüttgewicht dient das in der DIN 53 194 vom August 1957 definierte Stampfvolumen bzw. Stampfgewicht. Die erfindungsgemäßen Pigmentgranulate zeichnen sich dadurch aus, daß sie bei der Bestimmung des Stampfgewichtes nicht zerfallen. Bevorzugt weisen die erfindungsgemäßen Granulate ein Stampfgewicht zwischen 0,5 und 2,5 g/cm<sup>3</sup>, besonders bevorzugt 0,8 bis 1,5 g/cm<sup>3</sup>, auf.

Auch sollte die Partikelgröße nicht zu niedrig gewählt werden, da die feinen Anteile unter etwa 50 µm — abhängig von den Pigmenteigenschaften — für das Stauben eines trockenen Pulvers verantwortlich sind. Zudem wird mit Zunahme dieses Anteils die Riesel- oder Fließfähigkeit verschlechtert.

Die nach der Erfindung beanspruchten Granulate liegen in ihrer durchschnittlichen Partikelgröße zwischen 50 und 500 µm, vorzugsweise zwischen 100 und 300 µm.

Die Pigmentmikrogranulate dieser Partikelgröße stellen handhabungstabile, nicht staubende, gut rieselfähige Pulver dar, die im Verein mit den erfindungsgemäßen Zusätzen für die Einfärbung von Baustoffen gut geeignet sind. Im Gegensatz zur bisherigen Meinung (DE-C 36 19 363 reichen die Scherkräfte in Betonzubereitungen auf die Granulate für die vollständige Pigmentdispersion während des Mischzyklus aus.

Als in den erfindungsgemäßen Granulaten enthaltene anorganische Pigmente werden bevorzugt Eisen-, Chrom-, Mangan- und/oder Titanoxide eingesetzt.

Besonders gute Ergebnisse werden mit Eisenoxidpigmenten erzielt.

Das Stampfgewicht der Granulate kann je nach Pigment, Zusatzart und -menge und Wassergehalt der Suspension schwanken. Niedrige Stampfgewichte führen zu wenig stabilen Granulaten, hohe Stampfgewichte zu schlechter Dispergierbarkeit. Die erfindungsgemäßen Eisenoxidschwarzgranulate weisen bevorzugt Stampfgewichte zwischen 0,8 und 1,0 g/cm<sup>3</sup>, Eisenoxidrotpigmentgranulate zwischen 1,2 und 1,4 g/cm<sup>3</sup>, auf.

Die erfindungsgemäßen Granulate enthalten normalerweise um 1 Gew.-% Wasser. Je nach Pigmentfeinheit und Teilchenform kann der Wassergehalt höher liegen, ohne daß die Rieselfähigkeit negativ beeinflusst wird. So können Eisenoxidrotpigmentgranulate mit einem Zusatz an 0,15 Gew.-% SiO<sub>2</sub> in Form von Natriumsilikat ohne Nachteile 6 Gew.-% Wasser enthalten. Der Wassergehalt sollte 10 Gew.-% nicht überschreiten.

Das Verfahren der Erfindung soll an folgenden Beispielen näher erläutert werden; es ist darin jedoch keine Einschränkung auf die Beispiele zu sehen.

Im Falle der aufgeführten Beispiele wurde die Bestimmung der Fließfähigkeit mit dem DIN-Becher 4 (DIN

53 211 vom April 1974) als Auslaufzeit analog auf die zu prüfenden Granulate angewandt.

Die Prüfung der Dispergierbarkeit in Beton erfolgte über die Farbstärkemessung an mit Weißzement hergestellten Prismen bei folgenden Daten: Zement-Quarzsand-Verhältnis 1 : 4, Wasser-Zement-Wert 0,35, Pigmentierungshöhe 1,2%, bezogen auf Zement, verwendeter Mischer von RK Toni Technik, Berlin, mit 5-l-Mischschüssel, Bauform 1551, Drehzahl 140 U/min (Ansatz: 500 g Zement). Nach je 30, 40, 50, 60, 70 und 80 s wurden 4 Mischungsproben (300 g) entnommen und Probekörper (5 × 10 × 2,5 cm) unter Druck (32,5 N/mm<sup>2</sup>) hergestellt. Härtung der Probekörper: 24 Std. bei 30°C und 95% rel. Luftfeuchte mit anschließendem Trocknen 24 Stunden bei 50°C. Farbdatenmessung über Hunterlab-Gerät: 3 Meßpunkte je Ober- und Unterseite, pro Pigmentmischung 24 Meßpunkte. Die erhaltenen Mittelwerte werden in bezug zu der Probe mit 80 s Mischzeit (Endfarbstärke = 100%) gesetzt.

Zur weiteren Prüfung der Dispergierbarkeit wurden Mischungen in einem größeren, 80 kg fassenden "Zyklus"-Mischer durchgeführt. Hierbei wurde zuerst Sand und Zement trocken vorgemischt (30 Sekunden) und erst nach Wasserzugabe und weiterem Mischen (ebenfalls 30 Sekunden) das Pigmentgranulat zugesetzt. Die hierbei erhaltenen Resultate, gemessen an Betondachsteinen, entsprechen im Dispergiervverhalten den Ergebnissen aus dem kleinen Labormischer.

#### Beispiel 1

Einem Sprühtrockner wurden stündlich 40 kg einer wäßrigen Suspension von Eisenoxidschwarz, die als Zwischenprodukt bei der Herstellung von Eisenoxidschwarz Bayferrox 330 (Handelsprodukt der Bayer AG) anfällt, zugeführt. Die etwa 50 Gew.-% Eisenoxid in Form von feinteiligem Magnetit enthaltenden Paste wurden, auf Eisenoxid bezogen, 1 Gew.-% Natronwasserglaslösung mit 360 g/l SiO<sub>2</sub> zugesetzt.

Diese Suspension gelangte mit Druck von 4 bar auf die im Trockner installierte Hohlkegeldüse (Sprühwinkel 30°, Bohrung 1,1 mm). Vom Erdgas-Flächenbrenner traten die Verbrennungsgase mit einer Temperatur von 480°C in den Sprühtrockner. Die Austrittstemperatur der Gase lag bei 140°C.

Es wurden stündlich 20 kg Eisenoxidschwarzpigment in mechanisch stabiler Granulatform mit einer durchschnittlichen Partikelgröße von 200 µm und einer Restfeuchte von etwa 1 Gew.-% erhalten. Das Stampfgewicht der Granulate betrug 0,93 g/cm<sup>3</sup>. Das Fließverhalten war mit einer Auslaufzeit von 64 Sekunden aus dem 4-mm-DIN-Becher sehr zufriedenstellend. Die Prüfung auf Dispergierbarkeit an Betonprismen durch Messung der Farbstärkeentwicklung mit zunehmender Mischzeit bis 80 s zeigte bereits nach 30 s Mischzeit eine Farbstärkeentwicklung von über 85%, nach 40 s bereits die Endfarbstärke, die sich bis 80 s Mischzeit nicht mehr veränderte.

Vergleichsweise wurde das normale Pigmentpulver (Eisenoxidschwarz Bayferrox 330) in derselben Versuchsserie mitgetestet. Hierbei erreichte das Pulver nach 60 s die Farbstärke, die sich nach einer Mischzeit bis 80 s nicht mehr veränderte. Bei einer Mischzeit von 40 s war erst 80% der Endfarbstärke entwickelt.

#### Beispiel 2

Es wurde verfahren wie in Beispiel 1 mit Abänderun-

gen des Zusatzes zur Eisenoxidschwarz-Suspension. Anstelle von Natronwasserglas wurden, auf Pigment bezogen, 1 Gew.-% Kieselöl mit 30 Gew.-%  $\text{SiO}_2$  zugesetzt.

Die erhaltenen stabilen Granulate lagen in der Partikelgröße zwischen 150 und 250  $\mu\text{m}$ , ihre Restfeuchte bei 1,5 Gew.-%, das Stampfgewicht bei 0,92 g/cm<sup>3</sup> und die Auslaufzeit aus dem DIN-Becher 4 bei 65 s. Die Endfarbstärke in Beton war nach 40 Sekunden Mischzeit erreicht.

### Beispiel 3

Der Eisenoxidschwarzsuspension aus Beispiel 1 wurde Natriumaluminat mit 2 Gew.-%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , auf Eisenoxidschwarzpigment bezogen, zugesetzt. Sonst wurde verfahren wie in Beispiel 1.

Die erhaltenen handhabungsstabilen Granulate lagen im Partikeldurchmesser bei 200  $\mu\text{m}$ , ihre Restfeuchte betrug 1,9%, das Stampfgewicht lag bei 0,90 g/cm<sup>3</sup> und die Auslaufzeit bei 70 s.

In der Prüfung des Dispergierverhaltens wurde die Endfarbstärke nach einer Mischzeit von 50 s erreicht.

### Beispiel 4

Der Eisenoxidschwarzsuspension wurden Kieselsäuretetraäthylester in Höhe von 1 Gew.-%, auf Pigment bezogen, zugesetzt. Die übrige Verfahrensweise blieb wie in Beispiel 1 unverändert. Die hierbei erhaltenen festen Granulate lagen in der Partikelgröße bei 200  $\mu\text{m}$ , ihr Feuchtigkeitsanteil betrug 1,5 Gew.-%, ihr Stampfgewicht 0,94 g/cm<sup>3</sup>, und die Auslaufzeit aus dem DIN-Becher lag bei 57 s. Die Endfarbstärke wurde nach 50 s Mischzeit erhalten.

### Beispiel 5

Anstelle von Kieselsäureester aus Beispiel 4 wurde Tetraäthylorthotitanat in Höhe von 1 Gew.-%, auf Eisenoxid bezogen, zugegeben.

Die stabilen Granulate lagen in der Partikelgröße bei 200  $\mu\text{m}$ , in der Restfeuchte bei 1,3 Gew.-%, im Stampfgewicht bei 0,90 g/cm<sup>3</sup>. Die Auslaufzeit aus dem DIN-Becher wurde mit 63 s bestimmt, die Endfarbstärke trat nach 40 s Mischzeit auf.

### Beispiel 6

Die zur Trocknung gelangte Suspension bestand aus 100 kg Eisenoxidrot Bayferrox 130 (Handelsprodukt der Bayer AG) in 65 l Wasser, der 0,5 kg Natronwasserglas mit 360 g/l  $\text{SiO}_2$  zugesetzt wurden. Die weiteren Verfahrensbedingungen blieben wie in Beispiel 1, mit Ausnahme der Aufgabemenge von stündlich 70 kg Suspension.

Die erhaltenen stabilen Eisenoxidrotgranulate lagen in der durchschnittlichen Partikelgröße bei 200  $\mu\text{m}$ , ihre Restfeuchte betrug 6 Gew.-%. Das Stampfgewicht betrug 1,30 g/cm<sup>3</sup>. Das Fließverhalten war bei einer Auslaufzeit aus dem DIN-Becher von 58 s sehr gut. Die Dispergierbarkeitsprüfung ergab eine Endfarbstärke in Betonprismen nach einer Mischzeit von 50 s.

### Vergleichsbeispiel

Anstelle von Wasserglas aus Beispiel 1 wurde, auf das Eisenoxidschwarzpigment bezogen, 4 Gew.-% Ammoniumligninsulfonat zugesetzt. Hierbei wurden stabile

Granulate erhalten, die in der Partikelgröße bei 150 bis 250  $\mu\text{m}$  lagen, eine Restfeuchte von 1,5 Gew.-% und ein Stampfgewicht von 0,97 g/cm<sup>3</sup> aufwiesen. Die Auslaufzeit aus dem DIN-Becher betrug 60 s. Die Endfarbstärke wurde nach einer Mischzeit von 40 s erreicht.

Mit Dispergierhilfsmittelzusatz wurden also keine verbesserten Ergebnisse bei der Einarbeitung in Betonzubereitungen erzielt.

### Patentansprüche

1. Verfahren zum Einfärben von Baustoffen mit anorganischen Pigmenten in Form von Mikrogranulaten, dadurch gekennzeichnet, daß die Pigmentgranulate aus einer wäßrigen Suspension aus einem oder mehreren Pigmenten sowie Verbindungen des Bors, Aluminiums, Siliciums, Titans, Zinks und/oder Zinns hergestellt werden.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die in den Granulaten enthaltenen Verbindungen in Form von Oxiden und/oder Hydroxiden vorliegen.

3. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die in den Granulaten enthaltenen Verbindungen Borate, Aluminate, Silikate, Titanate, Zinkate oder Stannate sind.

4. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die in den Granulaten enthaltene Verbindung Wasserglas ist.

5. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die in den Granulaten enthaltene Verbindung Kieselöl ist.

6. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die in den Granulaten enthaltenen Verbindungen, auf Pigment bezogen, 0,05 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 1 Gew.-%, gerechnet als Oxide, betragen.

7. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die durchschnittliche Partikelgröße der Pigmentmikrogranulate zwischen 50 und 500  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise zwischen 100 und 300  $\mu\text{m}$ , liegt.

8. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß als in den Granulaten enthaltene anorganische Pigmente bevorzugt Eisen-, Chrom-, Mangan- und/oder Titanoxide eingesetzt werden.

9. Verfahren gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die anorganischen Pigmente Eisenoxidpigmente sind.

10. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die eingesetzten Granulate einen Wassergehalt von 0,1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 2 Gew.-%, aufweisen.

11. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die eingesetzten Granulate ein Stampfgewicht zwischen 0,5 und 2,5 g/cm<sup>3</sup>, vorzugsweise zwischen 0,8 und 1,5 g/cm<sup>3</sup>, aufweisen.